

**Die Atomwärme des Cäsiums
zwischen
60⁰ und 320⁰ abs.**

**INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich**

**von
HARALD STERN
von Regensburg (ZH)**

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. K. Clusius

**Zürich 1952
Juris-Verlag**

**Die Atomwärme des Cäsiums
zwischen
60⁰ und 320⁰ abs.**

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von
HARALD STERN
von Regensburg (ZH)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. K. Clusius

Zürich 1952
Juris-Verlag



Meinem lieben Vater † 1951
Meiner lieben Mutter
Meiner lieben Doris

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. K. Clusius

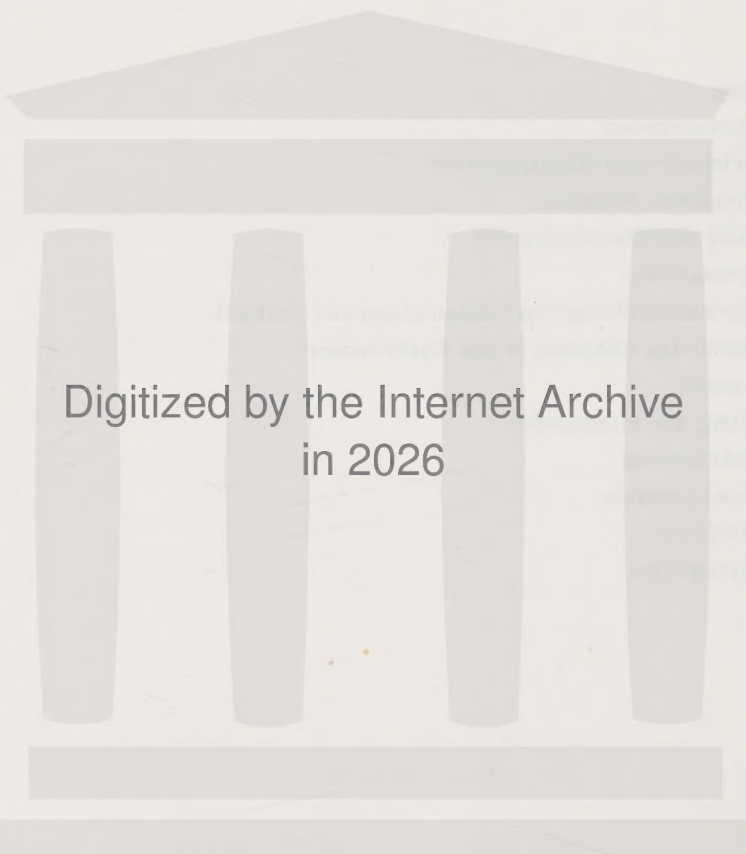
danke ich an dieser Stelle recht herzlich für sein ständiges Interesse an meiner Arbeit, sowie für die vielen Anregungen, die er mir aus seiner grossen Erfahrung der Tieftemperaturforschung zukommen liess.

Ebenfalls danke ich den Institutsmechanikern, Herrn Gerber und Herrn Spalinger, für die präzise Ausführung der Metallteile meiner Apparatur.

Der Erziehungsdirektion des Kantons Zürich, sowie dem Inspektor der Stipendiaten, Herrn Prof. Dr. M. Zollinger, bin ich für die Gewährung eines mehrjährigen Stipendiums ebenfalls zu grossem Dank verpflichtet. Ohne diese gütigen Zuwendungen hätte ich mein Studium kaum beenden können.

Inhaltsübersicht

1. Einleitung
2. Versuchsanordnung
 - a. Kalorimeter und Glasapparatur
 - b. Elektrischer Messteil
 - c. Eichung des Thermometers
3. Ausgangsmaterial
 - a. Die Reindarstellung von Cäsiumalaun aus Pollucit
 - b. Einfüllen des Cäsiums in das Kalorimeter
4. Arbeitsweise
5. Auswertung der Messpunkte
6. Fehlerbetrachtung
7. Versuchsergebnisse
 - a. Atomwärme
 - b. Schmelzwärme



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507220_0087

1. Einleitung

Die bis heute gemessenen Werte der Atomwärme des Cäsiums beschränken sich auf einen Wert von Eckardt und Graefe ¹⁾, die für Zimmertemperatur 6,4 cal erhielten, und eine mittlere Atomwärme von Dewar ²⁾ zwischen 20⁰ und 70⁰ abs. von 6,29 cal. Weiter hat Rengade ³⁾ zwischen 0⁰ C und dem bei 28,6⁰ liegenden Schmelzpunkt eine Interpolationsformel angegeben, aus welcher man für Zimmertemperatur 7,66 cal erhält. Seine Originalmessungen hat Rengade nicht mitgeteilt, sodass eine Beurteilung seiner Versuchsgenauigkeit unmöglich ist. In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme des Cäsiums zwischen 60⁰ und 320⁰ abs. ermittelt. Gleichzeitig wurde auch die Schmelzwärme bestimmt, die im ganzen besser als die Atomwärme bekannt zu sein schien.

2. Versuchsanordnung

a. Kalorimeter

Es wurde nach dem Prinzip des Vakuumkalorimeters von Nernst und Eucken gearbeitet (Fig. 1). Das entscheidende dieser Art der Kalorimetrie liegt darin, dass die zur Untersuchung gelangende Substanz selber als Kalorimeter verwendet wird und durch einen doppelten Vakuummantel von der Umwelt abgeschlossen ist. Das Kalorimeter K hängt im Innenraum des doppelwandigen Messinggefäßes Bü₁, Bü₂. Es ist ein Stahlzylinder von 18 mm Durchmesser, 50 mm Länge und hat eine Wandstärke von 0,2 mm. Im Innenraum befinden sich zur besseren Temperaturverteilung vier mehrfach durchlöchernte Querwände aus dünnem Eisenblech. In die Kalorimeterwandung ist ein Gewinde eingedrückt, das die Heizwicklung, Konstantandraht von 0,15 mm Durchmesser, doppelt isoliert, insgesamt etwa 100 Ohm, aufnimmt. Ein in die Deckplatte hart eingelötetes, etwa 7 mm langes Röhrchen aus Chromeisen, welches den gleichen Ausdehnungskoeffizienten wie

1) Eckardt und Graefe: Z. anorg. Ch. 23 (1900) 382

2) Dewar: Proc. Roy. Soc. 89 (1913) 158

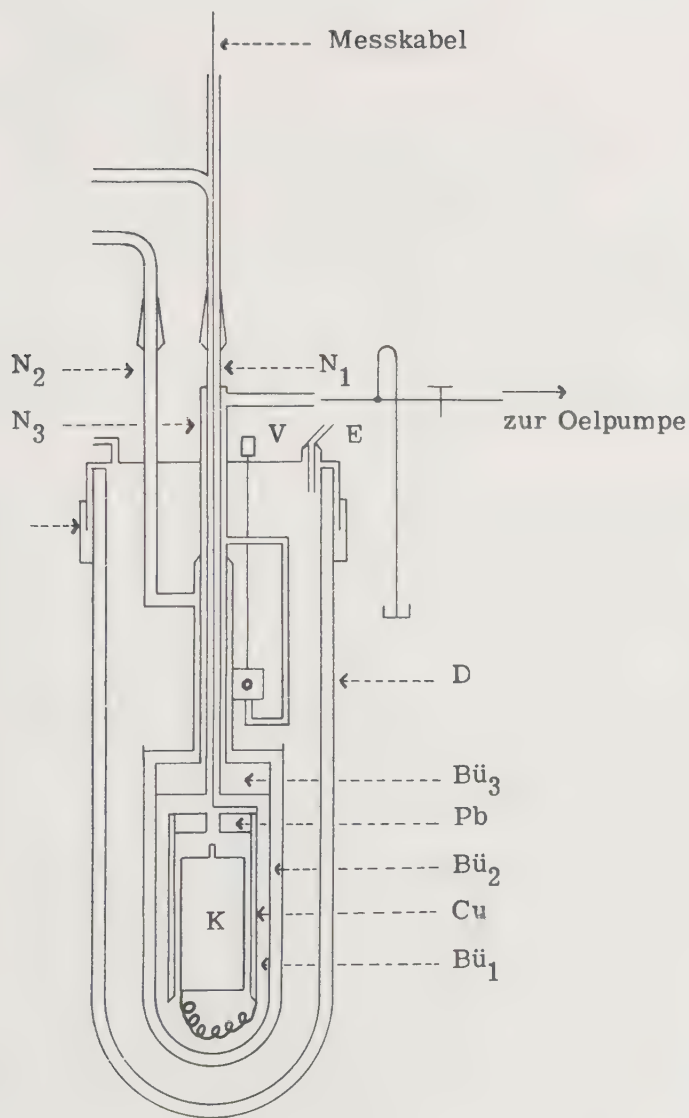
3) Rengade: Bl. Soc. chim. 15 (1914) 143

Normalglas hat, dient als Anschmelzstelle für ein Glasrohr von 3,5 mm Aussendurchmesser. Durch dieses Glasrohr wird das Kalorimeter erstens mit der Glasapparatur zur Einfüllung des Wasserstoffes für die Leerkapazitätsmessung, zweitens mit der Cäsiumdestillationsapparatur verbunden. Wird das Glasrohr kurz nach der Anschmelzstelle abgeschmolzen, so ist das Kalorimeter vakuumdicht verschlossen. Ueber den Heizdraht ist mit Japanlack dünnes Seidenpapier zur Isolation geklebt, und darauf die Thermometerwicklung aus nicht isoliertem, vorher weichgeglühtem Platindraht von 0,05 mm Durchmesser angebracht. Eine weitere Schicht von Japanlack dient zur Stabilisierung der einzelnen Windungen und als Schutz des Platindrahtes gegen Beschädigungen. Damit dieses Thermometer reproduzierbare Werte liefert, ist ein "Altern" nach dem Wickeln und Einbetten erforderlich, weil der Draht infolge der thermischen Ausdehnung bzw. Kontraktion des Japanlackes bei Temperaturänderungen Spannungen erleidet. Dieser Alterungsprozess findet in einem Trockenschrank von 120° während 12 Stunden statt.

Mit zwei Seidenfäden ist das Kalorimeter im umgebenden Kupfermantel Cu aufgehängt. Durch je drei Stahlspitzen, die unten und oben aufgelötet sind, wird eine Berührung mit dem Kupfermantel verhindert. Dieser Mantel (75 mm lang, 4 mm Wandstärke) hat oben einen 15 mm dicken Deckel aus Blei, welcher zentral durchbohrt ist, um das Kalorimeter aufzuhängen. Er dient als Wärmepuffer für das von ihm umschlossene Kalorimeter. Damit die Zuleitungsdrähte die Temperatur des Kupfermantels annehmen, und die durch das Kabel zugeführte Wärme weggefangen wird, hat der Kupfermantel seitlich eine eingefräste Rinne, in welche die isolierten Zuleitungsdrähte mit Woodschem Metall eingebettet sind. Da für die Messung ein positiver Temperaturgang günstig ist, befindet sich auf dem Kupfermantel eine Hilfsheizung. So kann die Temperatur des Mantels immer einige Grade höher als die des Kalorimeters gehalten werden. Bei eingehängtem Kalorimeter werden die beiden Messinggefäße mit dem oberen Teil der Apparatur mit Woodschem Metall verlötet. Die Büchsen Bü₁, Bü₂ und Bü₃ sind durch drei Neusilberrohre (N₁, N₂, N₃), die übereinander angeordnet sind, mit der Glasapparatur verbunden. Als Verbindungsstelle zwischen Neusilber- und Glasrohr dient je ein System aus Messingkonus und Glashülse, die mit Apiezon vakuumdicht aufeinander gekittet sind. Das Messkabel, das durch das innerste der drei Neusilberrohre (N₁) führt, ist oben an der Glaseinführungsstelle durch eine Mischung aus Kolophonium, Bienenwachs und Apiezon gasdicht eingebettet. Es besteht aus 8

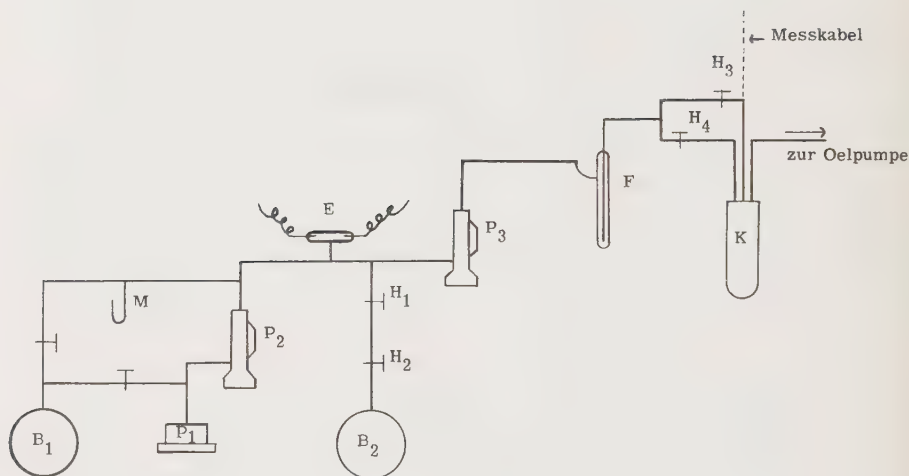
Kalorimeter

Fig. 1



Gesamtapparatur

Fig. 2



doppelt mit Seide isolierten Kupferdrähten von 0,15 mm Durchmesser, die mit Seide umspunnen sind und zur besseren Isolierung noch in einer Bienenwachs-Kolophoniummischung ausgekocht wurden. Damit die thermische Koppelung zwischen Hilfsmantel und Kalorimeter nicht allzustark wird, wird die Länge dieses Teiles des Kabels etwa 15 cm lang gewählt.

Der Pumpenteil (Fig. 2) besteht aus einer Oelpumpe P_1 als Vorvakuum-pumpe, einer Quecksilberdampfstrahlpumpe P_2 und einer Quecksilberdiffusions-pumpe P_3 . Der Glasballon B_1 dient zur Verbesserung des Hochvakuums und gleichzeitig zur Schonung der Oelpumpe. Zur qualitativen Kontrolle des Vakuums dient ein Entladerohr mit Aluminiumelektroden von 60 mm Abstand, das durch einen Funkeninduktor betrieben wird. Ob wirklich einwandfreie Vakuumverhältnisse herrschen, wird am besten nach den Gangbeobachtungen und dem Verlauf eines Einzelversuches beurteilt. B_2 ist ein Ballon mit Wasserstoff, $H_1 - H_2$ bildet die dazu gehörige Gaspipette. Dieser Wasserstoff dient dazu, um den Temperatenausgleich in den Büchsen $Bü_1$ und $Bü_2$ mit der flüssigen Luft im Dewar D, bzw. zwischen $Bü_1$ und der flüssigen Luft in $Bü_3$ herzustellen. Durch Hahn H_3 bzw. H_4 kann $Bü_1$ bzw. $Bü_2$ evakuiert werden. Alle Hochvakuumleitungen haben eine lichte Weite von 15 mm.

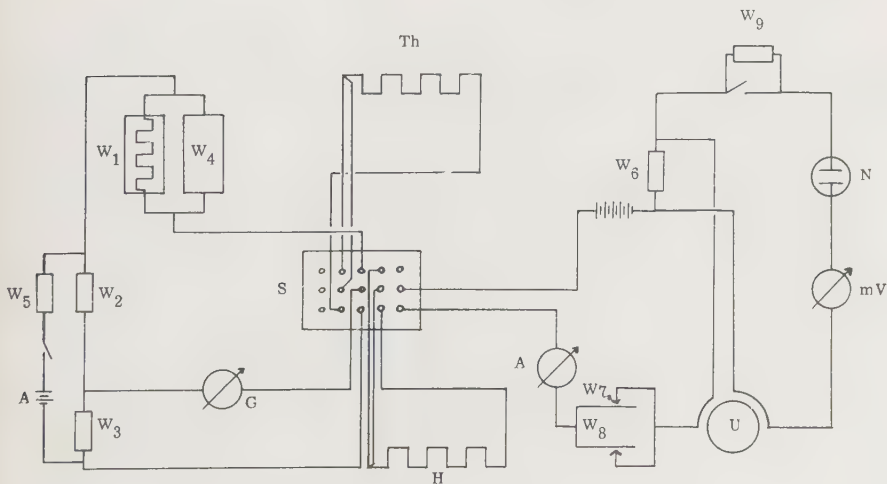
b. Elektrischer Messteil

Dieser Teil der Apparatur bestimmt die beim Heizen des Kalorimeters eingetretene Temperaturerhöhung bzw. die ihr äquivalente Änderung des Widerstandes des Platinthermometers mit einer Wolff'schen Messbrücke. Durch eine Kompensationsschaltung wird die zugeführte elektrische Heizenergie E ermittelt. Die einzelnen Buchstaben im Schaltungsschema (Fig. 3) bezeichnen folgendes:

W_1 ist der Wolff'sche Präzisionswiderstandskasten, welchem ein Stöpselwiderstand W_4 zur Verbesserung der Ablesemöglichkeit parallel geschaltet ist. Mit W_5 wird der vom Akkumulator A gelieferte Messstrom so einreguliert, dass er keine Heizwirkung zeigt. Als Nullinstrument dient ein Galvanometer mit einer Schwingungszeit von 2 Sekunden. Um den Widerstand der Zuleitungsdrähte, die durch ein grosses Temperaturgefälle laufen, auszuschalten, wird ein Verzweigungspunkt der Brückenschaltung direkt an das eine Ende des zu messenden Widerstandes gelegt. Die jeweils dreifachen Zuleitungsdrähte werden gleich lang gemacht ¹⁾. Die Brückenäste W_2 und W_3

Schaltschema der elektrischen Anordnung

Fig. 3



1) Müller Pouillet: Lehrbuch der Physik 11. Aufl. III Band 1. Hälfte, S. 46 (1926)

haben je 100 Ohm und sind in W_1 eingebaut. S ist ein 11-poliger Umschalter mit Quecksilbernäpfen aus Plexiglas. Durch Umlegen einer Plexiglasplatte, welche mit den erforderlichen Kupferbügeln versehen ist, werden die notwendigen Verbindungen hergestellt. Somit kann durch einfache Handhabung der Plexiglasplatte entweder der Widerstand des Platinthermometers Th oder derjenige der Heizwicklung H gemessen werden. Die zugeführte elektrische Heizenergie wird aus Stromstärke, Heizwiderstand und Heizzeit ermittelt. Die Stromstärke wird durch Kompensation gegen ein Weston-Normalelement bestimmt. Zur Einstellung des Heizstromes dient der Präzisionskurbelwiderstand W_6 . Durch die beiden einander parallel geschalteten Schiebewiderstände W_7 und W_8 (Widerstandsverhältnis 1 : 10) wird der Strom so einreguliert, dass das Millivoltmeter mV, welches als Nullinstrument dient, stromlos ist. Die Heizzeit wird durch eine auf 1/10 Sekunde ablesbare Stoppuhr U bestimmt, durch deren Einschalten gleichzeitig der Heizstromkreis und der Kompensationskreis geschlossen werden. W_9 ist ein überbrückbarer Schutzwiderstand von 5000 Ohm für das Normalelement N. Die Hilfsheizung auf dem Kupfermantel ist am Lichtnetz angeschaltet und wird durch einen Widerstand auf die gewünschte Grösse gebracht.

c. Eichung des Thermometers

Die Eichung des Thermometers erfolgt mit Hilfe der Nernst'schen α -Regel¹⁾. Nach Matthiessen unterscheiden sich die Widerstände zweier Platindrähte, die verschieden stark verunreinigt sind, lediglich durch einen temperaturkonstanten Zusatzwiderstand $\mathcal{V}$. Das Widerstandsverhältnis $\frac{w'}{w_o}$ eines unreinen Drahtes lässt sich auf $\frac{w}{w_o}$ eines reinen Drahtes zurückführen mittels folgender Beziehung, wobei w_o der Widerstand des Platinthermometers bei der Temperatur des schmelzenden Eises ist:

$$W = \frac{w}{w_o} = \frac{w' - \mathcal{V}}{w'_o - \mathcal{V}} = \frac{\frac{w'}{w'_o} - \frac{\mathcal{V}}{w'_o}}{1 - \frac{\mathcal{V}}{w'_o}} = \frac{W' - \alpha}{1 - \alpha}$$

1) Nernst: Ann. d. Phys. 36 (1911) 404

Man muss W' für eine genau bekannte Temperatur messen und W aus einer Widerstandstabelle entnehmen ¹⁾, um α zu berechnen. Die Temperatur der flüssigen Luft wird mit einem Sauerstoffdampfdruckthermometer gemessen ²⁾, nach der Widerstandstabelle von Henning W berechnet und mit der Brückenschaltung W' gemessen. Für das verwendete Thermometer beträgt der Mittelwert für α aus 20 Messungen: $0,0157 \pm 0,00031$.

3. Ausgangsmaterial

a. Die Reindarstellung von Cäsiumalaun aus Pollucit ³⁾

Der seltene und wertvolle Pollucit, ein Aluminium-Cäsiumsilicat, ist seit etwa einem Jahrzehnt aus Varuträsk im nördlichen Schweden in prachtvollen, bis kopfgrossen Stücken bekannt geworden. Proben dieses schönen Minerals erhielten wir von Herrn Direktor Bengtson von der Bolidengesellschaft in Skellefteham, der sie uns durch Vermittlung von Herrn Prof. Quensel, Stockholm, über Herrn Dr. Grip in freigebigster Weise zukommen liess. Wir danken diesen Herren auch hier für ihr freundliches Entgegenkommen.

Ausgesuchte Stücke dieses Pollucits zeigten bei der Analyse das Vorkommen aller Alkalimetalle, wie Quensel ⁴⁾ nachgewiesen hat (z. B. 30,77 % Cs_2O , 1,60 % Rb_2O , 0,51 % K_2O , 1,87 % Na_2O und 0,25 % Li_2O). Die Zusammensetzung ist derart, dass recht genau $\frac{2}{3}$ aller Alkalimetallatome auf Cäsium entfallen, und dass mit 16,71 % Al_2O_3 fast genau ein Grammatom Aluminium auf ein Grammatom der Alkalimetalle kommt. Dadurch wird der Gedanke nahe gelegt, die Isolierung des Cäsiums am einfachsten über seinen schwer löslichen Alaun vorzunehmen. Diese an sich altbekannte Methode bietet dazu Vorteile, die bislang nicht ausgenutzt wurden.

Die fortschreitende Reinigung des Cäsiums wird gewöhnlich spektroskopisch beurteilt, wobei man zuletzt neben viel Cäsium noch Rubidium nachweisen muss. Für präparative Zwecke hat das Verfahren den Nachteil, nur einen

1) Henning: Temp. messung, Braunschweig 1915

2) Tab. aus Taschenbuch für Chemiker u. Physiker:
J.D'ans u. E. Lax 1949 S. 1510

3) K. Clusius u. H. Stern: *Helv. chim. acta* 33 (1950) 462

4) P. Quensel: *Geol. Fören, Stockholm Förk* 60 (1938) 612

qualitativen Anhalt zu gewähren. Atomgewichtsbestimmungen nach der Chloridmethode durch Messen mit Silber, die eine quantitative Beurteilung des Reinheitsgrades gestatten, sind zeitraubend und recht unbequem.

Nun liegen die Schmelzpunkte von Kalialaun (92°), Rubidiumalaun (109°) und Cäsiumalaun (122°) so weit auseinander, dass dadurch schon ein erster Anhaltspunkt für die Reinheit gewonnen werden kann. Man muss dabei die Vorsicht gebrauchen, die Schmelzkapillaren dicht hinter dem Präparat zusammenfallen zu lassen, damit nicht schon während des Anheizens ein unzulässiger Wasserverlust eintritt. Genaueren Ansprüchen genügt diese Methode leider nicht.

Deshalb benutzten wir das elektrische Leitvermögen der Mutterlaugen als quantitatives Kriterium, das wegen folgender Umstände sehr geeignet ist:

1. Die Löslichkeit der drei in Frage kommenden Alaune des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums verhält sich bei 0° etwa wie $K/Rb = 4,11$ und $Rb/Cs = 3,43$.
2. Die Ionenbeweglichkeit der schweren Alkalien ist etwa gleich gross, so dass die Leitfähigkeit in erster Näherung der Löslichkeit proportional ist.
3. Der Absolutwert der Löslichkeit des wasserfreien Kalialauns bei 0° mit 2,95 g (in 100 g H_2O) entspricht etwa einer 0,40-n.-Lösung, die des Cäsiumalauns mit 0,21 g etwa einer 0,024-n.-Lösung. Die Löslichkeit des Rubidiumsalzes liegt dazwischen, und alle Löslichkeiten liegen gerade in einem Bereich, in dem man mit den einfachsten, in jedem Praktikum vorhandenen Hilfsmitteln die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen rasch und genau messen kann. Da die Leitfähigkeit der mit ihrem Bodenkörper im Gleichgewicht befindlichen Kalialaunlösung etwa 3,6 mal grösser ist, als die einer entsprechenden Rubidiumalaunlösung und diese wieder 3,4 mal besser leitet als die Lösung des reinen Cäsiumalauns, hat man ohne jede Wägung oder dergleichen ein einfaches, quantitatives Mass für die Reinheit des Präparates.

Die Aufarbeitung gestaltet sich folgendermassen. $1/2$ kg feinstgemahlener (10μ) Pollucit werden auf dem Wasserbad mit 1 Liter konstant siedender Salzsäure (1 Teil konz. auf 1 Teil H_2O) abgeraucht. Die sich bald bildende Salzdecke verhindert die rasche Verdampfung der Säure und verlängert die Einwirkungsdauer, was den Aufschluss begünstigt. Der trockene Rückstand wird mit 1 Liter H_2O , dem 100 cm^3 konz. HCl zugesetzt sind, heiss aufgenommen und durch ein Filtertuch abgenutscht. Der Aufschluss wird in gleichen

Weise mit dem Rückstand noch wiederholt, worauf man die vereinigten Filtrate auf 1 Liter einengt. Nach dem Absitzen von restlicher Kieselsäure wird die überstehende Lösung in einer Schale klar abgezogen und mit 200 cm³ konz. Schwefelsäure allmählich gefällt. Die nach dem Erkalten über dem harten Kristallkuchen stehende, von Ferrisalzen (Fe aus der Kugelmühle !) gelbgefärbte Mutterlauge ist praktisch frei von Cäsium. Ausbeute: 545 g lufttrockene, gelbliche Kristalle, die nach einmaligem Umkristallisieren ein rein weisses Rohsalz ergeben, das aber gleich wohl noch Eisen enthält.

Zur weiteren Reinigung werden 250 g Rohalaun in einem 4 Liter-Erlenmeyer-Kolben in 2 1/2 Liter siedendem Wasser gelöst. Darauf wird der lose verstopfte Kolben in einem mit Watte ausgekleideten Emailletopf auf der Schüttelmaschine befestigt und die ca. 10 Stunden dauernde Abkühlung, bzw. Kristallisation unter dauerndem Schütteln vorgenommen. Auf diese Weise wird eine optimale Gleichgewichtseinstellung erreicht und das Präparat in gleichmässigen, losen Kristallen von der Beschaffenheit groben Sandes erhalten. Diese Behandlung wird mit immer kleineren Wassermengen wiederholt, da mit den Mutterlaugen ein Teil des Salzes entfernt wird. Die später anfallenden Lösungen dienen zur Verarbeitung neuen Rohsalzes. In den von Zeit zu Zeit ausgeschiedenen Kopflaugen sammelt sich nach wenigen Kristallisationen neben den leichteren Alkalien auch quantitativ das Eisen an, dessen Alaune leichter löslich sind als die des Aluminiums.

Um den Fortschritt der Reinigung zu verfolgen, wurde nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur etwa 200 cm³ der überstehenden Mutterlauge mit etwas Bodenkörper in kleinere Erlenmeyerkolben aus Jenaerglas mit Schliffstopfen abgefüllt. Diese wurden in ein grosses, mit Seidenzopf isoliertes Gefäss in Eis gestellt. Wir überzeugten uns, dass auch ohne Schütteln nach 3 Tagen das Gleichgewicht sicher eingestellt ist. Ohne die Probekolben aus dem Eisgefäss zu entfernen, wurden dann mit einer trockenen Pipette, deren Schnabel zur Verhinderung des Eintritts von Kristallen nach oben kurz umgebogen war, 50 cm³ Lösung abgesaugt und teilweise zum Vorspülen des 25 cm³ fassenden Leitfähigkeitsgefässes, teilweise zu dessen endgültiger Auffüllung benutzt. Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte in der üblichen Weise im Thermostaten bei 25°.

Die naheliegende Variante, die Leitfähigkeit unmittelbar im Eisgefäss mit einer Tauchelektrode bei 0° zu messen, bringt keinen Vorteil. Während der Kristallisation darf die Tauchelektrode nicht eingesenkt werden, da eine

Kristallabscheidung zwischen den Elektroden ihre Widerstandskapazität verändert. Senkt man sie später ein, so erwärmt die Elektrode die Lösung, was unerwünscht ist. Auch müsste sie vorher stets getrocknet werden. Dagegen dürfte bei Serienversuchen eine solche Elektrode in jedem Versuchsgefäss praktisch sein, lediglich um das Ende der Gleichgewichtseinstellung zu erkennen.

Aus Lösungen von reinem CsCl bzw. RbCl bzw. KCl sowie einer Lösung von Reinstaluminium (über 99,99 % Al) in reiner verdünnter Schwefelsäure wurden Vergleichsalaune gefällt. Sie wurden mit Eiswasser abgespült und bis zur Halogenfreiheit 5 mal umkristallisiert. Diese Präparate änderten bei weiterer 2 maliger Kristallisation ihre Leitfähigkeit nicht mehr.

Spezifische Leitfähigkeit χ bei 25° von bei 0° gesättigten Lösungen der Alaune:

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O},$	$\chi = 17,23 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1},$
$\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O},$	$\chi = 4,77 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1},$
$\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O},$	$\chi = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}.$

Wie rasch die Reinigung fortschreitet, sei durch folgendes Beispiel erläutert:

χ der 1. Mutterlauge	$39 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1},$
χ der 2. Mutterlauge	$2,15 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1},$
χ der 3. Mutterlauge	$1,87 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1},$
χ der 6. Mutterlauge	$1,39 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1},$

also identisch mit der von reinem Cäsiumalaun. Ein grosser Vorzug des Verfahrens besteht darin, dass die Reinheitskontrolle in den Mutterlaugen erfolgt, also dort, wo die Verunreinigungen konzentriert werden. Jedenfalls ist es auf diesem Wege möglich, atomgewichtsreinen Cäsiumalaun in kurzer Zeit kiloweise zu gewinnen.

Die restlichen Mutterlaugen wurden schliesslich eingeeengt und die anfallenden Alaune wie vorher aufgearbeitet. Die geringe, stark eisenhaltige Kopffraktion kann entweder bei einer neuen Darstellung zur Fällung des Rohalauns mitverwendet oder mit BaCl_2 in die Chloride verwandelt werden, aus deren konzentrierter Lösung man die Alkalien als Perchlorate abscheidet. Diese waren stark rubidiumhaltig; doch machte ihre Gesamtmenge kaum 5 % des Ausgangsmaterials aus.

An der Vorarbeit zu dieser Untersuchung waren die Herren Dr. Mollet und Z. Körös beteiligt. Herrn Prof. Patat und Herrn Dr. Coutelle von der

Firma Hoffmann-La Roche in Basel danken wir für die Besorgung der technischen Zerkleinerung und Siebung des Pollucits.

Die Aufarbeitung des Cäsiumalauns bis zum Azid erfolgte über die Nitrat-, Oxalat- und Carbonatstufe. Die abgewogene Menge Reinalaun wurde in der 6 fachen Gewichtsmenge siedendem Wasser gelöst und bei der Siedetemperatur nach und nach eine Aufschlammung von Bariumcarbonat zugegeben, bis die Lösung zu stossen begann. Der sich dabei bildende Niederschlag besteht aus einem gut filtrierbaren Gemisch von $\text{Al}(\text{OH})_3$, BaSO_4 und unverbrauchtem BaCO_3 . Es wurde abgenutscht und zweimal mit siedendem Wasser nachgewaschen. Das letzte Aluminium wurde durch 5 stündiges Einleiten von Kohlensäure quantitativ gefällt, da $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Alkalibicarbonatlösungen praktisch unlöslich ist. Die abgeheberte Lösung wurde mit Salpetersäure neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingeeengt. In dieser Lösung liegt das Cäsium noch teilweise als Sulfat vor. Da die Löslichkeit des Nitrates bei 0° etwa 15 mal kleiner ist als die des Sulfats, liess man das Nitrat auskristallisieren und konnte es so grösstenteils abtrennen. Die Mutterlauge wurde mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung genau gefällt, und das restliche Cäsiumnitrat durch Kristallisation gewonnen. Da in den Cäsiumnitratkristallen noch Spuren von Sulfationen eingeschlossen waren, wurde alles Nitrat nochmals umkristallisiert. Das Nitrat wurde mit der vierfachen Menge kristallisierte Oxalsäure vermengt und durch vorsichtiges Glühen in einem Platintiegel in das Carbonat übergeführt. In die filtrierte Carbonatlösung wurde Stickstoffwasserstoffsäure (aus Natriumazidlösung und Schwefelsäure 1:1) eingeleitet, und die Azidlösung bis zur beginnenden Kristallisation auf dem Wasserbad eingedampft. Der Kristallbrei wurde von der Mutterlauge befreit und mit kleinen Quantitäten dest. Wassers abgespült.

b. Einfüllen des Cäsiums in das Kalorimeter

Es sei hier betont, dass das Arbeiten mit Cäsium an gewisse Bedingungen geknüpft ist, denn als das reaktionsfähigste Alkalimetall entzündet es sich bei Sauerstoffzutritt sofort unter Bildung von Peroxyd.^a Daher darf mit Cäsiummetall nur im Hochvakuum gearbeitet werden, oder in Gegenwart eines inerten Gases, wie es sogleich beschrieben wird.

Das Cäsiummetall wurde nach der von Suhrmann und Clusius¹⁾ ange-

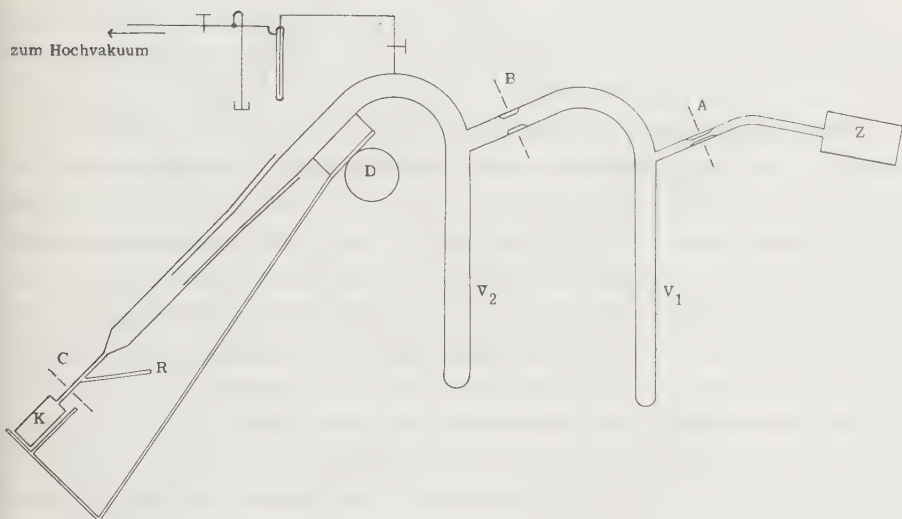
1) Suhrmann u. Clusius: Z. anorg. Ch. 152 (1926) 52

gegebenen Methode aus Azid hergestellt. Das Zersetzungsrohr Z (Fig. 4) aus Eisen, in welches das Azid eingefüllt wurde, war durch ein angeschweisstes Uebergangsstück aus Chromeisen direkt an die Glasdestillationsapparatur angeblasen und wurde durch einen elektrischen Ofen, dessen Temperatur mit einem Thermoelement ständig verfolgt wurde, zunächst auf 200°C erwärmt und ständig ausgepumpt, um das Azid zu trocknen und das Rohr möglichst gasfrei zu erhalten. Bei einem Vorversuch hatte sich gezeigt, dass Azid- und Nitridstaub bei der Zersetzung bis in den Messkörper geblasen würde, was die Genauigkeit der Messung beeinträchtigen müsste und die dünnen Abschmelzstellen verstopfen könnte. Um dieser Störung vorzubeugen, wurde die gesamte Apparatur etwa 50° unter der Zersetzungstemperatur mit Stickstoff gefüllt, der über Adsorptionskohle bei der Temperatur der flüssigen Luft gereinigt wurde. Durch langsames Steigern der Temperatur im Zersetzungsrohr bis auf 330°C konnte erreicht werden, dass die Zersetzung des Azids sich über längere Zeit hinzog. In dieser Phase der Darstellung destillierte kein Cäsium ab. Nachdem sich der Ofen auf etwa 150° abgekühlt hatte, wurde der Stickstoff abgepumpt, und bei voller Pumpstärke die Temperatur im Rohr Z wieder erhöht. Bei etwa 250°C begann das Cäsium in die Vorlage V_1 hinüber zu destillieren. Die Temperatur wurde nun so einreguliert, dass die Tropfgeschwindigkeit 1 Tropfen pro 30-60 Sekunden betrug. Nachdem kein weiteres Cäsium mehr bei einer Temperatursteigerung nachkam, wurde das kalte Zersetzungsrohr Z bei A abgeschmolzen, auf die Vorlage V_1 eine "fliegende Heizung" aufgewickelt und mit Asbestschnur thermisch isoliert. Dann wurde das Cäsium aus V_1 nach V_2 destilliert, bei B abgeschmolzen, und schliesslich von V_2 allmählich in das Kalorimeter K hinüberdestilliert. Durch Bestrahlen mit einer Infrarotlampe wurde dabei die Temperatur des Kalorimeters über der Schmelztemperatur des Cäsiums ($28,6^{\circ}\text{C}$) gehalten. Die ganze Glasapparatur war auf einen Eisenstab D aufmontiert, welcher sich um seine Axe drehen liess. Durch diese Vorrichtung und mittels der Tasche R konnte zuviel eindestilliertes Cäsium aus der Abschmelzstelle C entfernt werden. Dann wurde das Kalorimeter bei C abgeschmolzen.

Die Mengenbestimmung des ins Kalorimeter eindestillierten Cäsiums erfolgte auf gravimetrischem Wege. Daher wurde zuerst das, zur Leerkapazitätsmessung verwendete, leere Kalorimeter gewogen. Seine Glasspitze wurde darauf abgefräst, und eine genau gewogene Schlifffhülse (Fig. 4) an das

Cäsium-Destillationsapparatur

Fig. 4



offene Kalorimeter angeblasen. Nachdem das Gesamtgewicht festgestellt war, wurde die Schliffhülse an die Cäsiumdestillationsapparatur angesetzt. Das volle Kalorimeter wurde abgeschmolzen und gewogen, ebenso auch die Schliffhülse. Durch diesen ganzen Prozess hat die am Kalorimeter angeblasene Glasmenge, gegenüber derjenigen beim Leeren, etwas zugenommen, was ebenfalls bestimmt werden konnte.

Es folgt eine Zusammenstellung der Gewichte, mit Hilfe derer die gesuchten Größen bestimmt wurden:

1. Kalorimeter + Cäsium	36,5231 g
2. Kalorimeter leer	16,6984 g
3. Schliffhülse vor dem Anschmelzen	7,0348 g
4. Kalorimeter + angeblasene Schliffhülse	23,6902 g
5. Schliffhülse nach dem Abschmelzen	6,9462 g

Somit wurden $19,7791 \pm 0,001$ Gramm Cäsium in das Kalorimeter eindestilliert, was bei einem Atomgewicht von 132,91 einer Molzahl von 0,1488 entspricht. Die Glasmenge, die nachträglich zuviel auf dem Kalorimeter war, wurde zu 0,0456 Gramm berechnet. Da die spezifische Wärme des Glases

bei 0°C 0,189 cal beträgt, wurde diese Differenz bei der Berechnung der Atomwärme mit in Rechnung gezogen ¹⁾.

4. Arbeitsweise

Wie aus Abschnitt 2c ersichtlich ist, berechnet sich die jeweilige Temperatur des Kalorimeters aus dem Quotienten des gemessenen Widerstandes w und des Nullwiderstandes w_0 . Da sich w_0 während jeder Versuchsreihe ein wenig ändert, wird dieser vor und nach jeder Messreihe bestimmt. Dazu werden in die Büchsen $Bü_1$ und $Bü_2$ etwa 100 mm Wasserstoff aus der Gaspipette H_1-H_2 (Fig. 2) gegeben. Der ganze Messkörper wird darauf in einen gut wärmeisolierten Glasstutzen gestellt, und in den letzteren Eis und dest. Wasser eingefüllt. Nach etwa einer Stunde ist die Temperatur im Kalorimeter auf diejenige des schmelzenden Eises gesunken (w_0). Der Widerstand des in dieser Arbeit verwendeten Thermometers ist nach einer Messung durchschnittlich um 0,03 Ohm kleiner als am Vortag. Für das zur Ausrechnung der Versuchsergebnisse benötigte w_0 wird der Mittelwert von beiden Nullgradmessungen genommen.

Am Messtag selber wird das Kalorimeter in ein grosses Dewargefäss mit flüssiger Luft geschoben und durch einen Gummiring G mit dem aufliegenden Messingdeckel gut verschlossen. Zum Nachfüllen von neuer flüssiger Luft dient das Einfüllrohr E aus Neusilber. Während des Abkühlens des Kalorimeters wird auch die Heizung mittels der Widerstände W_7 und W_8 reguliert. Hat das Kalorimeter die Temperatur der flüssigen Luft angenommen, so wird mittels des Ventils V die Büchse $Bü_3$ mit flüssiger Luft gefüllt, die Büchse $Bü_2$ evakuiert, sodass nur noch ein thermischer Kontakt zwischen $Bü_1$ und $Bü_3$ besteht. Bei geschlossenem Ventil V wird die Ölpumpe eingeschaltet, die über das Neusilberrohr N_3 mit der Büchse $Bü_3$ verbunden ist. Durch etwa halbstündiges Absaugen der flüssigen Luft in $Bü_3$ sinkt die Temperatur des Kalorimeters auf rund 60° abs. $Bü_1$ kann dann ebenfalls evakuiert werden.

Ein Einzelversuch setzt sich aus folgenden Schritten zusammen:

-
- 1) Angaben über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des Glases: Nernst: Ann.d. Phys. 36 (1911) 395

1. Kurzes Einschalten der Hilfsheizung auf dem Kupfermantel, damit das Kalorimeter einen genügend grossen positiven Gang zeigt.
2. Aufnahme der Vorperiode, d.h. es wird alle 30 Sekunden der Widerstand des Platinthermometers gemessen.
3. Zeigt die Vorperiode einen konstant steigenden Gang an, was bei guten Vakuumverhältnissen immer der Fall ist, so wird die Kalorimeterheizung eingeschaltet. Die Kontrolle der Konstanz des Heizstromes erfolgt durch das Millivoltmeter mV, die Feineinstellung durch die beiden Schiebewiderstände W_7 und W_8 .
4. Nach der Wärmezufuhr wird der Gang der Nachperiode verfolgt, indem wieder alle 30 Sekunden der Widerstand des Platindrahtes gemessen wird. Der günstigste Verlauf der Nachperiode liegt vor, wenn diese nur einen ganz geringen positiven Gang besitzt, z.B. eine Temperaturerhöhung von $0,01^{\circ}$ während 300 Sekunden (aus dem Protokollbuch). Dieser "Idealfall" wird bei gegebener Stromstärke dadurch erreicht, indem die Ganggrösse der Vorperiode und die Heizzeit aufeinander abgestimmt werden.
5. Ist der Verlauf der Nachperiode während etwa 600 Sekunden verfolgt, so wird durch Umlegen der Plexiglasplatte der Widerstand des Heizdrahtes gemessen.

In einer Versuchsserie reiht sich ein solcher Einzelversuch an den andern, wodurch die Temperatur des Kalorimeters immer höher ansteigt. Da nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz die Wärmestrahlung der 4. Potenz der abs. Temperatur proportional ist, so muss etwa bei 180° abs. die flüssige Luft im umgebenden Dewar durch eine Kohlensäure-Alkohol-Mischung ersetzt werden. Durch eine Heizwicklung in dieser Kältemischung wird stets Sorge getragen, dass die Temperatur in diesem äusseren Bad parallel zu der des Kalorimeters steigt. Bei 0° C wird dieses Bad durch Eiswasser ersetzt und ebenfalls parallel zum Messkörper erwärmt.

5. Auswertung der Messpunkte

Zur Ausrechnung eines Messpunktes benötigt man die Gangbeobachtung mittels W_1 und W_4 vor und nach dem Heizen, Beobachtung der Heizzeit mittels der Stoppuhr U und Kenntnis des Heizdrahtwiderstandes R. Da die Gänge bei gutem Vakuum stets einen konstanten Wert annehmen, kann

eine einfache geradlinige Extrapolation auf die Mitte der Heizzeit mit ausreichender Sicherheit erfolgen, was den Widerständen W_A und W_E entspricht, die man beobachten würde, wenn das Zuführen der Heizenergie und die Verteilung derselben innerhalb des Heizkörpers momentan erfolgen würde. Der extrapolierte Anteil der Temperaturerhöhung beträgt im Durchschnitt 0,5 %. Die jedem Messpunkt entsprechende Temperatur T_m entspricht dem Quotienten $\frac{W_m}{W_o}$, durch arithmetische Mittelwertbildung aus $\frac{W_A}{W_o}$ und $\frac{W_E}{W_o}$. Die gesuchte Temperaturerhöhung erhält man mittels der Beziehung

$$\Delta T = \frac{W_A - W_E}{W_o} \cdot \frac{1}{d \frac{W}{W_o}} \cdot \frac{1}{dT}$$

die Heizenergie E nach der Formel

$$E = \frac{J^2 \cdot R \cdot t \cdot f}{4,186}$$

In dieser Formel ist f der Uhrenfaktor, der aus 30 Bestimmungen mit einem genau gehenden Chronometer einen Wert von 1,00206 erhält. Um die effektive Heizzeit zu erhalten, müssen die durch die Stoppuhr angegebenen Heizzeiten mit diesem Faktor multipliziert werden. Trägt man für das leere und das gefüllte Kalorimeter den Wert $\frac{E}{\Delta T}$ als Funktion von T auf und bildet die Differenz der beiden Kurven, so erhält man die spezifische Wärme für den Inhalt des Kalorimeters. Nach Division durch die Einwaage und Multiplikation mit dem Atomgewicht resultiert die gesuchte Atomwärme C_p .

6. Fehlerbetrachtung

Aus dem vorangehenden Abschnitt folgt, dass für die Berechnung der einzelnen C_p -Werte die Heizenergie E , die Temperaturänderung ΔT , die Temperatur T_m des einzelnen Messpunktes, die eindestillierte Molzahl und die Grösse der Leerkapazität bei der entsprechenden Temperatur erforderlich sind. Für die Heizenergie E kann bei kleinen Heizzeiten (60 Sekunden) ein mittlerer relativer Fehler von 0,3 % angegeben werden, für grosse (200 Sekunden) ein solcher von 0,1 %. Der prozentuale Fehler der Temperaturmessung beträgt bei den tiefsten Temperaturen 0,03 %, bei den höch-

sten 0,006 %; für die Bestimmung der Temperaturdifferenz folgt für tiefe Temperaturen ein solcher von 0,8 %, für die höchsten von 0,1 %. Die Unsicherheit in der Molzahlbestimmung kann in dieser Abschätzung vernachlässigt werden. Zur Bestimmung der Leerkapazität werden zur besseren Wärmeverteilung in das Kalorimeter einige mm Wasserstoff eingefüllt, und das Gebiet zwischen 60° und 320° abs. wird zweimal durchgemessen. Die Wärmekapazität des Wasserstoffes muss hier nicht berücksichtigt werden. Der Anteil der Wärmekapazität des leeren Kalorimeters an der Gesamtkapazität des gefüllten beträgt bei der tiefsten Temperatur 30,7 %, bei der höchsten 70 %.

Somit ist bei den tiefsten Temperaturen mit einem Gesamtfehler von 2,0 % und bei den höchsten mit einem solchen von 1,1 % zu rechnen. Der mittlere relative Fehler der gemessenen Schmelzwärme berechnet sich zu 0,25 %.

Bei dieser Zusammenstellung sind die folgenden systematischen Fehler nicht berücksichtigt: Die durch die Wärmestrahlung bedingte Abweichung der Gänge und die durch eine Ueberheizung des Kalorimeters zu niedrig berechneten C_p -Werte. Jedenfalls können diese quantitativ nicht erfassbaren Fehler unter genauer Beachtung der Versuchsbedingungen soweit als möglich zurückgedrängt werden.

7. Versuchsergebnisse

a. Atomwärme

In Tabelle I sind die gemessenen Atomwärmen zusammengestellt. Die Umrechnung von C_p auf C_v erfolgt nach der aus dem 2. Hauptsatz folgenden Beziehung

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 \cdot V}{\chi} \cdot T$$

Diese Gleichung erfordert die Kenntnis der Kompressibilität χ , des kubischen Ausdehnungskoeffizienten α und des Atomvolumens V bei allen Temperaturen. Da über diese Größen fast keine Messungen vorliegen, wird eine von Nernst aus obiger Gleichung entwickelte Form verwendet

$$C_p - C_v = A \cdot C_p^2 \cdot T \quad A = \frac{\alpha^2 \cdot V}{\chi \cdot C_p^2}$$

Der Faktor A ist dann in erster Annäherung von der Temperatur unabhängig. Setzt man für Zimmertemperatur $\alpha^{1)} = 2,91 \cdot 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$, $V^{2)} = 70,19 \text{ cm}^3$ und $\chi^{3)} = 70 \cdot 10^{-6} (\text{kg/cm}^2)^{-1}$, so folgt für A ein Wert von $3,86 \cdot 10^{-5} \text{ cal}^{-1}$.

In Fig. 5 ist der Verlauf der Atomwärme graphisch aufgetragen. Wie daraus ersichtlich ist, kann die Rengade'sche Interpolationsformel nicht den richtigen Verlauf der Atomwärme wiedergeben, da sie eine viel zu grosse Neigung in sich einschliesst.

1924 veröffentlichte Bidwell ⁴⁾ eine Kurve, welche die Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Kraft des Cäsiums wiedergibt, mit einem deutlichen Knick bei -80^0 C . Nach seiner Ansicht muss bei dieser Temperatur ein Umwandlungspunkt des Cäsiums vorliegen. Bridgman ⁵⁾ führt diese Unstimmigkeit auf Verunreinigungen im Cäsium zurück. Wie meine Messungen beweisen, findet bei der genannten Temperatur keine Umwandlung statt, was für die Auffassung Bridgman's spricht. Fig. 5 zeigt weiter, dass Cäsium nicht der Dulong-Petit'schen Regel gehorcht, sondern dass C_v mit wachsender Temperatur weiter ansteigt. Da beim Schmelzvorgang die Atomschwingungen so grosse Amplituden annehmen, dass das Kristallgitter zerstört wird, macht sich bei dem niederen Schmelzpunkt von Cäsium diese Schwingungsenergie der Atome schon vorher thermisch bemerkbar, was wahrscheinlich zu dem erwähnten Anstieg von C_v führt.

1) Hackspill: C. r. 152 (1911) 261

2) Losana: Gazz. 65 (1935) 855

3) Bridgman: Phys. Rev. 27 (1926) 70

4) Bidwell: Phys. Rev. 23 (1924) 362

5) Bridgman: Phys. Rev. loc. cit.

b. Schmelzwärme

Zur Bestimmung der Schmelzwärme wird 2 Grad unter dem Schmelzpunkt mit Heizen begonnen und bis 2 Grad über den Schmelzpunkt durchgeheizt. Die Ermittlung des wahren Temperaturanstieges erfolgt unter Verwendung der Regnault-Pfaunderschen Korrekutionsformel ¹⁾

$$\Delta T = T_2 - T_1 + T_k ; T_k = \left\{ \frac{a}{C} (T_m - T_1) - \frac{\Delta T_1}{\Delta t} \right\} t$$

T_m = Mitteltemperatur der Hauptperiode

T_1 = Temperatur im Augenblick des Einschaltens der Heizung

T_k ist die Temperaturdifferenz, um die sich die Kalorimetertemperatur während der Hauptperiode infolge des Wärmeaustausches mit der Umgebung ändert, die als positive oder negative Korrektur zu der Temperaturdifferenz $T_2 - T_1$ hinzutritt.

a ist eine von der Wärmeleitfähigkeit des Zwischenmediums und den geometrischen Abmessungen des Systems abhängige Konstante.

C bedeutet die Wärmekapazität des Systems, t die Heizzeit in Minuten.

Der Quotient $\frac{a}{C}$ bezeichnet die Gangänderung pro Grad und wird aus der

Gangänderung $\frac{\Delta T_1}{\Delta t} - \frac{\Delta T_2}{\Delta t}$ und dem unkorrigierten Temperaturanstieg

$T_2 - T_1$ berechnet, wobei T_2 die 30 Sekunden nach dem Ausschalten der Heizung gemessene Temperatur bedeutet.

Die Mitteltemperatur $T_m = \frac{\int_0^t T dt}{t}$ wird durch graphische Integration

bestimmt, indem während der Hauptperiode alle 60 Sekunden die Kalorimetertemperatur gemessen wird.

Der Anteil des Wärmehaltes des Cäsiums vor und nach dem Schmelzen, sowie des leeren Kalorimeters wird von der Heizenergie subtrahiert, indem aus der ursprünglichen Messkurve die entsprechende Fläche abgenommen und in Kalorien umgerechnet wird. In Tabelle II findet sich eine Zusammenstellung von 4 gemessenen Schmelzwärmen. Mit der Schmelzwärmebestimmung wird auch die Schmelztemperatur gemessen. Sie weicht von den neuesten bekannten Werten aus der Literatur nur wenig ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

1) Handbuch der Exp. phys. Band VIII₁, S. 51

- 28,6° De Boer, Broos, Emmens: Z. anorg. Ch. 191 (1935) 118
 28,3° Rinck: C. r. 199 (1934) 1217
 28,6° Tylor, Langmuir: Phys. Rev. 51 (1937) 756
 28,64° $\pm$ 0,17 diese Arbeit

Die Schmelzschärfe, der Quotient aus Schmelztemperatur und Temperaturerhöhung während des Schmelzvorganges, beträgt 973,68, was einem guten Reinheitsgrad entspricht.

Ueber die Schmelzwärme finden sich in der Literatur folgende Angaben:

Eckardt und Graefe ¹⁾	495,38 cal
Rengade ²⁾	500,16 cal
Bridgman ³⁾	513,52 cal

Die beiden ersten Autoren bestimmten die Schmelzwärme in einem Wasserkalorimeter. Da dieser Art der Kalorimetrie ein grösserer mittlerer Fehler anhaftet, so dürften die mit dem Vakuumkalorimeter gemessenen Werte der Wirklichkeit näher liegen. Bridgman hingegen hat sein Resultat aus der von ihm gemessenen Schmelzdruckkurve und der Volumänderung beim Schmelzen in Abhängigkeit vom Druck berechnet. Ein Vergleich mit den in Tabelle II angeführten Schmelzwärmen zeigt eine zufriedenstellende Uebereinstimmung, da nach zwei ganz verschiedenen Methoden gearbeitet worden ist.

Ein Vergleich mit den Schmelzwärmen der anderen Alkalien wird am besten an Hand der Richards'schen Regel vorgenommen, nach welcher der Quotient aus Schmelzwärme und Schmelztemperatur annähernd konstant sein sollte, da alle Alkalien dem gleichen Kristallsystem angehören. Berechnet man diesen Quotienten mit dem Mittelwert der Tabelle II, so sieht man, dass das Cäsium mit einem Wert von 1,72 cal.grad⁻¹ der Richard'schen Regel ebenso gut gehorcht, wie die anderen Alkalien.

Schmelzentropie der Alkalien ⁴⁾

Na	1,7 cal.grad ⁻¹
K	1,7 cal.grad ⁻¹
Rb	1,7 cal.grad ⁻¹
Cs	1,7 cal.grad ⁻¹

1) Eckardt und Graefe: Z. anorg. Ch. 23 (1900) 382

2) Rengade: Bl. Soc. chim. 15 (1914) 143

3) Bridgman: Phys. Rev. 27 (1926) 70

4) aus: Energie und Wärmeinhalt: Handbuch d. Exp. phys. VIII_I

Tabelle I Die Atomwärme des Cäsiums

Reihe/Nummer	T_m	C_p	C_v	$C_p - C_v$
I ₂	64,66	6,162	6,067	0,095
II ₂	66,70	6,182	6,084	0,098
I ₃	69,72	6,227	6,123	0,104
II ₃	71,55	6,254	6,146	0,108
I ₄	74,12	6,280	6,167	0,113
II ₄	77,06	6,347	6,227	0,120
I ₅	77,62	6,352	6,231	0,121
I ₆	81,52	6,378	6,250	0,128
II ₅	82,54	6,398	6,268	0,130
I ₇	85,92	6,444	6,307	0,137
II ₆	87,53	6,450	6,310	0,140
I ₈	90,78	6,442	6,295	0,147
I ₉	95,84	6,488	6,333	0,155
I ₁₀	101,08	6,540	6,375	0,165
I ₁₁	106,50	6,586	6,408	0,178
II ₁₀	108,26	6,639	6,455	0,184
I ₁₂	112,22	6,618	6,429	0,189
I ₁₃	118,28	6,637	6,436	0,201
I ₁₄	124,17	6,662	6,450	0,212
I ₁₅	129,95	6,681	6,458	0,223
II ₁₂	133,26	6,687	6,457	0,230
I ₁₆	135,61	6,693	6,459	0,234
II ₁₃	137,43	6,699	6,461	0,238
II ₁₄	141,98	6,719	6,472	0,247
I ₁₈	147,82	6,745	6,486	0,259
I ₁₉	153,04	6,777	6,506	0,271
II ₁₆	157,52	6,763	6,485	0,278
I ₂₀	158,13	6,749	6,471	0,278
II ₁₇	163,13	6,775	6,486	0,289
III ₁	167,30	6,828	6,527	0,301
IV ₁	168,15	6,795	6,496	0,299
III ₂	171,68	6,848	6,538	0,310
IV ₂	172,21	6,841	6,530	0,311

Fortsetzung der Tabelle I

Reihe/Nummer	T_m	C_p	C_v	$C_p - C_v$
III ₃	175,78	6,861	6,542	0,319
IV ₃	177,37	6,854	6,533	0,321
III ₄	180,47	6,867	6,539	0,328
IV ₄	182,56	6,853	6,522	0,331
IV ₅	187,66	6,859	6,519	0,340
III ₆	189,50	6,892	6,545	0,347
III ₇	193,26	6,919	6,562	0,357
IV ₈	210,60	6,963	6,569	0,394
III ₁₁	215,55	7,016	6,607	0,409
IV ₉	218,07	7,009	6,596	0,413
III ₁₂	221,47	6,995	6,577	0,418
III ₁₃	227,67	7,020	6,587	0,433
III ₁₄	233,33	7,047	6,600	0,447
IV ₁₁	233,78	7,027	6,582	0,445
III ₁₅	238,50	7,052	6,595	0,457
IV ₁₂	241,33	7,072	6,607	0,465
III ₁₆	244,87	7,065	6,594	0,471
IV ₁₃	250,08	7,098	6,612	0,486
III ₁₇	253,32	7,097	6,605	0,492
IV ₁₄	256,93	7,123	6,620	0,503
III ₁₈	261,02	7,136	6,623	0,513
IV ₁₅	265,01	7,163	6,639	0,524
V ₁	281,54	7,207	6,643	0,564
V ₂	286,64	7,307	6,717	0,590
V ₃	287,25	7,280	6,693	0,587
V ₄	292,28	7,313	6,710	0,603
V ₅	297,58	7,238	6,637	0,601
VI ₁	303,63	7,667		
VI ₂	305,14	7,673		
VI ₃	307,70	7,673		
VI ₄	310,04	7,653		
VI ₅	314,54	7,692		

Tabelle II Schmelzwärme des Cäsiums

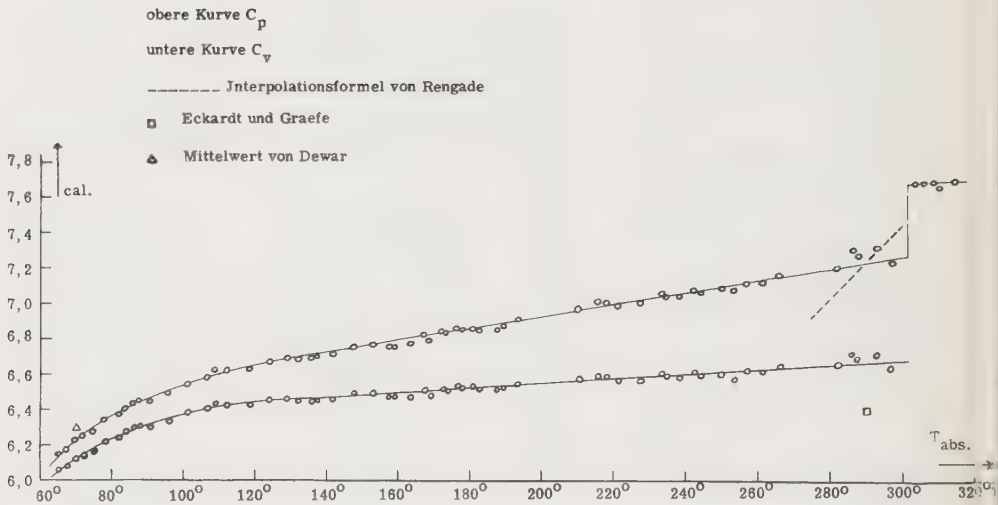
Nummer des Versuches	1	2	3	4
Anfangstemperatur	299,38	299,75	297,69	299,26
Endtemperatur	303,80	302,95	305,03	302,82
Temperaturdifferenz	4,42	3,20	7,34	2,56
Heizzeit	1220,1	1164,2	1341,05	933,52
zugeführte Energie in cal	91,775	87,562	100,877	88,854
davon entfällt auf				
1. das leere Kalorimeter	9,259	6,704	15,336	7,458
2. festes Cäsium	2,681	2,365	4,511	2,815
3. flüssiges Cäsium	2,300	1,224	3,647	1,154
Rest	77,535	77,269	77,383	77,427
Schmelzwärme in cal	521,01	519,22	519,99	520,28

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine Apparatur zur Messung spezifischer Wärmen nach dem Prinzip des Vakuumkalorimeters, sowie eine Methode zur Reindarstellung des Cäsiums aus Pollucit beschrieben. Die Atomwärme des Cäsiums ist zwischen 60° und 320° abs. bestimmt worden. Die Ergebnisse der Schmelzwärme stimmen mit dem von Bridgman aus der Schmelzdruckkurve berechneten Wert überein. Die von Bidwell angegebene Umwandlung bei -80° C wurde nicht festgestellt.

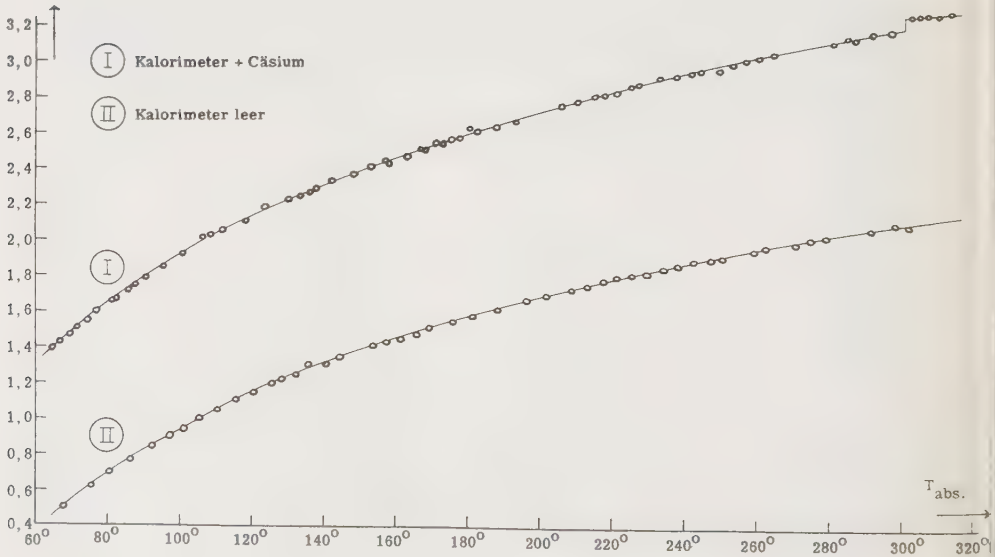
Verlauf der Atomwärme des Cäsiums

Fig. 5



Messkurven

Fig. 6



Lebenslauf

Am 7. Oktober 1923 wurde ich in meiner Heimatsgemeinde Regensberg (Kt. Zürich) geboren. Dort besuchte ich die Primarschule und in Schöfflisdorf (Kt. Zürich) die Sekundarschule. Darauf bereitet ich mich unter der Leitung meines Vaters auf die Maturitätsprüfung vor, besuchte vom Herbst 1942 an noch einen Repetitionskurs am Institut Juventus und erhielt im September 1943 das Maturitätszeugnis Typus A der zürcherischen kantonalen Maturitätsprüfungskommission. Da ich sogleich in den Militärdienst einrücken musste, konnte ich mich erst im Herbst 1944 an die Universität Zürich immatrikulieren. Mit den Vorarbeiten zur vorliegenden Doktorarbeit begann ich Ende Sommersemester 1948. Sie wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Clusius im physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführt.

Vorlesungen hörte ich bei den Herren Professoren: Clusius, Däniker, Ernst, Fueter, Hadorn, von Halban, Karrer, Meyer, Niggli, Schwarzenbach, Schmid, Steiner, Staub, Viscontini, Wizinger und bei den Herren Privatdozenten: Bleuler, Nikitine, Wieland. Allen Herren Dozenten bin ich für das Gebotene grossen Dank schuldig.

